

Parâmetros físico-químicos em amostras de vinhos orgânicos da região de Bela Vista do Toldo, Santa Catarina

Andrei Elias Deller

Universidade Estadual do Paraná, campus União da Vitória

Contato: andrei.deller@gmail.com

Elisandra Carolina Martins

Universidade Estadual do Paraná, campus União da Vitória

Contato: elisandra.martins@unespar.edu.br

Resumo: Para estudos, foram selecionadas amostras de vinhos provenientes da safra de 2018 de um cultivo orgânico da uva Bordô, sem registro oficial, para determinar alguns parâmetros físico-químicos e, assim, verificar se as amostras possuem os parâmetros de identidade e qualidade estabelecidos pela legislação. Os parâmetros verificados foram densidade, acidez total, pH, teor de cloretos e de sulfatos e teor alcoólico. Todas as determinações foram realizadas de acordo com a metodologia proposta pela Embrapa Uva e Vinho. Os resultados obtidos indicam que o teor alcoólico foi de 12,81 e 12,64% para as amostras de vinho branco e tinto, respectivamente. O valor obtido de pH para a amostra de vinho branco foi de 3,04, enquanto para o vinho tinto foi de 3,19. A acidez total obtida foi de $97,15 \pm 0,97$ mEq.L⁻¹ para as amostras de vinho tinto e $127,27 \pm 0,53$ mEq.L⁻¹ para as amostras de vinho branco. O teor de sulfato obtido foi inferior a $0,7$ g L⁻¹ para ambas as amostras que, por se tratar de um teste semiquantitativo, forneceu apenas a faixa de concentração, não o valor exato. O teor de cloretos para as amostras de vinho tinto foi de $0,022 \pm 0,006$ g L⁻¹, enquanto para as amostras de vinho branco foi de $0,017 \pm 0,002$ g L⁻¹. Como esperado, os resultados são diferentes para o vinho tinto e para o vinho branco, pois tratam-se de dois tipos de vinhos com processos de produção diferentes, mas todos os resultados estiveram conforme os parâmetros estabelecidos por lei.

Palavras-chave: Vinhos orgânicos; parâmetros físico-químicos; controle de qualidade.

Physicalchemical parameters in organic wine samples of the Bela Vista do Toldo Region, Santa Catarina

Abstract: For studies were selected samples of organic wine from the 2018 harvest and organic cultivation of the Bordeaux, without official registration. With the aim of verifying if these are according to the parameters of identity and quality established by the legislation. The analyzed parameters were density, total acidity, pH, chloride and sulphate content and alcohol content. The samples analyzed were wines, and all the analyzes were performed according to the methodology proposed by Embrapa Uva e Vinho. The results indicate that the values of the alcoholic content were 12,81% and 12,64% to samples of white and red wines, respectively. The pH value obtained for the white wine sample was 3,04, while for red wine it was 3,19. For total acidity analyses the value obtained of $97,15 \pm 0,97$ mEq.L⁻¹ to the red wine samples and $127,27 \pm 0,53$ mEq.L⁻¹ to the white wine samples. The sulphate content was lower than $0,7$ g L⁻¹ for both samples, which, being a semiquantitative test, provided only the concentration rang, not the exactly value. The chloride content to the red wine samples was of $0,022 \pm 0,006$ g L⁻¹, while to the white wine samples was $0,017 \pm 0,002$ g L⁻¹. As expected, the results are different for red wine and to white wine because are two types of wines with the different production process, but all the results were between the parameters established by law.

Keywords: Organic wine; physical-chemical parameters; quality control

Como citar este artigo:

DELLER, A.E.; MARTINS, E.C. Parâmetros físico-químicos em amostras de vinhos orgânicos da região de Bela Vista do Toldo, Santa Catarina. **Luminária**, União da Vitória, v.23, n.01, p. 25 – 35, 2021.

INTRODUÇÃO

O Brasil é o 17º país que mais consome vinhos no mundo, com um consumo de 3,3 milhões de hectolitros no ano de 2017 (OIV, 2018). O grande consumo da bebida tem gerado preocupação com a qualidade do produto, visto que o mesmo tem chegado com mais frequência à mesa da população (IBGE, 2017; IBRAVIN, 2018). Assim, monitorar a qualidade, não só do produto final (vinho), mas desde o cultivo da uva, tem se mostrado de grande importância. Relatórios frequentes emitidos por órgãos de regulamentação em relação à qualidade de alimentos e bebidas deixam evidentes as preocupações com o atendimento dos parâmetros de qualidade estabelecidos por lei (JIN et al., 2012; ANVISA, 2016; VITALI CÉPO et al., 2018), inclusive em relação à presença de resíduos de agrotóxicos em alimentos. Segundo a Anvisa, a uva e seus derivados têm se destacado negativamente nesse contexto (ANVISA, 2016). Assim, alguns produtores estão optando por produzir vinhos orgânicos, os quais são derivados de uvas cultivadas sem o uso de agrotóxicos (MIELE; RIZZON; DE QUEIROZ, 2016; JANSSEN; SCHÄUFELE; ZANDER, 2020).

Para algumas bebidas, como é o caso dos derivados da uva, principalmente o vinho, há uma legislação nacional que estabelece padrões de qualidade e identidade para a bebida. No Brasil, há uma classificação em vinhos de mesa e vinhos finos (BRASIL, 2018), os quais tiveram sua produção e comercialização estabelecidas inicialmente pela lei nº 7.678, de 08 de novembro de 1988, a qual foi regulamentada pelo Decreto nº 8.198, de 20 de fevereiro de 2014. A padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas em geral são regidos pela lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, regulamentada pelo Decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009 (BRASIL, 1988; 2009; 2014).

Os parâmetros físico-químicos do vinho de mesa que garantem sua qualidade devem obedecer aos limites fixados pela Instrução Normativa nº 14, de 08 de fevereiro de 2018. Esses parâmetros aplicam-se ao vinho e derivados da uva comercializados em todo o território nacional, produzidos no Brasil e importados (BRASIL, 2018). Diversas análises de vinhos têm sido efetuadas com o objetivo de verificar se os vinhos comercializados estão dentro das normas estabelecidas por lei. Comumente, essas têm sido descritas como *Caracterizações* de vinhos, por se tratarem de análises que revelam a identidade do vinho (LOVATO; WAGNER, 2008; OLIVEIRA; BARROS; CARVALHO, 2008; CASTILHOS, 2012; COLI et al., 2015a).

Em pequenas propriedades produtoras, não há enólogo disponível para fazer a caracterização do vinho. Muitas seguem uma produção familiar, com um jeito de produção passado de geração em geração, possuindo seu próprio *terroir*. O *terroir* é nome dado quando um vinho tem sua própria identidade, sendo produzido de determinada maneira apenas em um local, tendo relação mais íntima entre o solo, o micro-clima e a bebida. (RIZZON; MANFREDINI, 1994; LOVATO; WAGNER, 2008; RIZZON, 2010; COLI et al., 2015a; LOCK et al., 2019). Muitas vezes, o *terroir* de um vinho é determinante para que ele seja escolhido, dentre tantas opções, pelo consumidor (DI VITA et al., 2019; LOCK et al., 2019).

Por serem processos de produção diferentes, principalmente no quesito de tempo de contato com o bagaço, os vinhos tintos e brancos tendem a apresentar algumas propriedades físicas e químicas diferentes. Neste trabalho, o vinho analisado é proveniente de um cultivo familiar, o qual é considerado tradição na família produtora, com um *terroir* passado de geração em geração. O produto não apresenta registro no Organismo da Avaliação da

Conformidade Orgânica (OAC), credenciado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Os vinhos são provenientes do cultivo orgânico da uva Bordô, da região de Bela Vista do Toldo, SC, e são comercializados localmente de maneira informal e autônoma.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras

Para os estudos, foram selecionadas amostras de vinhos branco e tinto da safra de 2018 de uvas Bordô, providos em garrafas de vidro de 1 litro, provenientes de um cultivo orgânico familiar do interior do município de Bela Vista do Toldo, Santa Catarina.

Para avaliar a qualidade dos vinhos, foram determinados densidade, teor alcoólico, acidez total, pH, teores de sulfato e de cloreto. Todas as análises foram realizadas de acordo com a metodologia proposta pela Embra-pa (RIZZON, 2010).

Teor alcoólico

O método para medida do teor alcoólico baseia-se na destilação do vinho previamente alcalinizado e posterior medida do grau alcoólico pela densidade do destilado. Inicialmente foram transferidos 50 mL de cada amostra, vinhos tinto e branco (em temperatura de 20 °C), para um balão de destilação. Adicionou-se à amostra 10 mL de solução de óxido de cálcio (CaO) (Biotec), na concentração de 2,10 mol L⁻¹. Em seguida, montou-se o sistema de destilação, conectando-se o balão ao condensador e aquecendo a amostra com uma manta de aquecimento. Para recolher o destilado, colocou-se um balão volumétrico de 50 mL contendo 2 mL de água destilada. Esse estava imerso em um recipiente com gelo para mantê-lo resfriado, evitando, assim, perda de álcool por volatilização. Efetuou-se a destilação até obter três quartos (37,5 mL) do volume inicial da amostra. Completou-se o volume do balão com água destilada e, após, ajustou-se a temperatura do mesmo à temperatura inicial (20 °C).

A densidade do destilado foi obtida

pelo método da pipeta (obtenção da massa de um volume conhecido da amostra), seguido de cálculo a partir da equação 1:

$$d = m \cdot V^{-1} \quad (1)$$

Em que, d é a densidade em g mL⁻¹, m é a massa, em gramas, e V o volume em mL. Para a medida do volume foi utilizada uma pipeta volumétrica de 5,0 mL, previamente calibrada com água destilada. Efetuou-se esse procedimento para ambos os destilados, de vinho tinto e branco (RIZZON, 2010).

Acidez total e pH

A acidez total foi determinada pelo método de titulometria de neutralização. Para tal, 5 mL das amostras de vinhos foram tituladas com solução padronizada de hidróxido de sódio (P.A) (Biotec) na concentração de 0,10 mol L⁻¹. Como indicadores, foram utilizados a fenolftaleína e o azul de bromotimol para as amostras de vinho branco e tinto, respectivamente (RIZZON, 2010). A solução de hidróxido de sódio (NaOH) foi padronizada com ácido oxálico dihidratado (C₂H₂O₄ · 2H₂O), utilizando a fenolftaleína como indicador (SKOOG; WEST; HOLLER, 2006).

A acidez total foi obtida a partir da equação 2 (em mEq.L⁻¹), utilizando o volume gasto da solução de NaOH, em cada titulação (SKOOG; WEST; HOLLER, 2006).

$$\text{Acidez total (mEq.L}^{-1}\text{)} = \frac{n \times N \times 100C}{V} \quad (2)$$

Em que:

n = Mililitros de hidróxido de sódio gastos na titulação;

N = Normalidade do hidróxido de sódio;

V = Volume de vinho utilizado em mL.

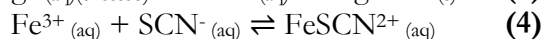
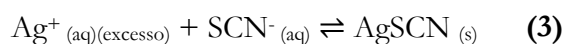
A leitura do pH foi efetuada com um pHmetro mPA210 (MS Tecnoyon), previamente calibrado com soluções tampão pH 4,0 e 7,0. Todo o procedimento foi realizado em triplicata.

Teor de sulfatos

O teor de sulfatos (SO_4^{2-}) nas amostras de vinhos foi estimado com base na formação do precipitado de sulfato de bário. Em 10 mL de amostras de vinhos previamente aquecidas até aproximadamente $50,0\text{ }^\circ\text{C}$, em tubos de ensaio, por 15 minutos, foram adicionados volumes crescentes (3,5; 5,0 e 7,5 mL) de licor de Marthy (constituído por 2,800 g de cloreto de bário dihidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Vetec) + 10,0 mL de ácido clorídrico P.A (HCl) (Biotec), em um litro de solução). Após adição do licor de Marthy, as amostras foram aquecidas por mais 30 minutos. Após o resfriamento das amostras, por aproximadamente 1 hora, as mesmas foram filtradas em papel de filtro qualitativo (Qualy) com abertura de poros de $14\text{ }\mu\text{m}$. O filtrado foi dividido em dois tubos de ensaio. Em um dos tubos adicionou-se 1,0 mL de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Biotec), na concentração de $0,50\text{ mol L}^{-1}$, e no outro tubo de ensaio adicionou-se 1,0 mL de solução de cloreto de bário (BaCl_2) (Vetec), na concentração de $0,50\text{ mol L}^{-1}$ (BACCAN, 1979; RIZZON, 2010). Todo o procedimento foi realizado em triplicata.

Teor de cloretos

A determinação de cloretos foi realizada de acordo com o método de Volhard, o qual consiste na titulação do excesso de íons prata com tiocianato de potássio, utilizando o nitrato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) como indicador (SKOOG; WEST; HOLLER, 2006), conforme as reações representadas nas equações 3 e 4.



O ponto final da titulação é observado pela formação de uma cor vermelho-tijolo que persiste por 5 segundos. Essa cor indica a formação do complexo tiocianato de ferro (II) (FeSCN^{2+}), como representado na equação 4 (SKOOG; WEST; HOLLER, 2006).

Para obter maior confiabilidade nos resultados, foram tituladas amostras de vinhos naturais e amostras de vinhos contaminadas com 20 mL de solução de cloreto de sódio (NaCl) $0,007\text{ mol L}^{-1}$. Todas as titulações fo-

ram realizadas com solução de tiocianato de potássio (KSCN) previamente padronizada com nitrato de prata (AgNO_3) $0,10\text{ mol L}^{-1}$, em meio ácido ($\text{pH} = 1,0$), até o aparecimento da cor tijolo-claro que deveria durar por, no mínimo, cinco segundos.

Para o tratamento das amostras, uma alíquota de 100 mL foi neutralizada com solução saturada de hidróxido de bário ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) de concentração $0,60\text{ mol L}^{-1}$, utilizando-se papel indicador universal da marca Macherey-Nagel para controle do pH. Após a neutralização, as amostras foram diluídas para 200 mL em balão volumétrico e filtradas. Uma alíquota de 100 mL do filtrado foi tratada com 2,0 mL de solução saturada de permanganato de potássio (KMnO_4), 20 mL de ácido nítrico (HNO_3) $1,20\text{ mol L}^{-1}$ e 5 gotas de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30 volumes, para clarificar a amostra. Posteriormente, foram adicionados 5,0 mL de solução de AgNO_3 $0,100\text{ mol L}^{-1}$ e 5,0 mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $0,02\text{ mol L}^{-1}$. O precipitado formado foi filtrado e o excesso de íons Prata (Ag^+) foi titulado, em meio ácido, com solução de tiocianato de potássio (KSCN) (RIZZON, 2010). Todas as filtrações foram realizadas com papel de filtro qualitativo da marca Qualy, com abertura de poros de $14\text{ }\mu\text{m}$. O procedimento foi realizado em triplicata.

A solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi preparada a partir da reação entre o cloreto de ferro (III) (FeCl_3) e o AgNO_3 , sendo utilizados os reagentes das marcas Cinética e Biotec, respectivamente. Preparou-se 50 mL de solução $1,40\text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 e 50 mL de solução $0,50\text{ mol L}^{-1}$ de FeCl_3 . Transferiu-se 10 mL de cada solução para um béquer e agitou-se o mesmo. Após precipitação completa, efetuou-se a filtração. Testou-se o filtrado com gotas de solução de FeCl_3 $0,50\text{ mol L}^{-1}$ e com solução de AgNO_3 $1,40\text{ mol L}^{-1}$. Repetiu-se todo o procedimento até não haver mais formação de precipitado ao adicionar FeCl_3 ou AgNO_3 , no sobrenadante filtrado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teor alcoólico

O teor alcoólico corresponde ao volume de álcool etílico, em litros, em 100 litros

de vinho. A medida foi efetuada a 20 °C para ambas as amostras. Essas foram adicionadas em balão de destilação e então neutralizadas com a solução de CaO. A neutralização é necessária para evitar a passagem de ácidos voláteis para o destilado, o que provocaria um aumento da densidade e conseqüente diminuição do teor alcoólico, resultando em uma medida incorreta (LOVATO; WAGNER, 2008; RIZZON, 2010).

O teor alcoólico foi determinado com base na densidade do destilado (obtida de acordo com o método da pipeta e equação 1) e posterior comparação do valor obtido com o respectivo teor alcoólico. Em Rizzon (2010) encontram-se os teores alcoólicos para densidades do destilado entre 0,9959 e 1,0000 g mL⁻¹ à 20°C. Na Tabela 1 estão apresentadas as densidades obtidas e os respectivos teores alcoólicos.

Tabela 1. Densidade do destilado e respectivo teor alcoólico.

Adaptado de Rizzon, 2010.

Amostra	Massa do destilado (g)	Volume medido pela pipeta (mL)	Densidade do destilado (g cm ⁻³) (20,0 °C)	Teor alcoólico (%)
Vinho branco	4,888	4,972	0,9831	12,81
Vinho tinto	4,890	4,973	0,9833	12,64

Os resultados indicam que ambas as amostras estão conforme o estabelecido por lei, que estabelece, para o teor alcoólico, um mínimo de 8,6% e um máximo de 14% (BRASIL, 2018). Em comparação com os resultados obtidos por outros autores, o teor alcoólico da amostra de vinho tinto em estudo (Tabela 1) é superior ao teor alcoólico obtido para quatro amostras de vinhos tintos suaves, provenientes de vinícolas do município de Colombo (PR), 9,0 a 10,8% (LOVATO; WAGNER, 2008) e comparável com os resultados obtidos por Oliveira et al. (2011) para amostras de vinhos de mesa finos de marcas comerciais, provenientes dos estados da Bahia, Pernambuco e Rio Grande do Sul (valores obtidos de 11,77 a 13,17%). Em relação à amostra de vinho branco, o teor alcoólico ob-

tido é superior ao valor obtido por Castilho e Del Bianchi (2011) para amostras de vinhos brancos provenientes de vinícolas de São Paulo (9,75% e 10,35%).

Uma forma de aumentar o grau alcoólico do vinho consiste na adição de sacarose. Porém, um excesso de sacarose pode resultar em teor alcoólico superior ao permitido pela legislação (LOVATO; WAGNER, 2008; CASTILHOS; DEL BIANCHI, 2011).

Acidez total e pH

A acidez total é correspondente à soma dos ácidos tituláveis quando se neutraliza o vinho até pH 7,0 com solução alcalina. A atual legislação brasileira estabelece um mínimo de 40 mEq.L⁻¹ (pH 8,2) e um máximo de 130 mEq.L⁻¹ (pH 8,2) para vinhos de mesa, vinho fino e vinho nobre (BRASIL, 2018). Os principais ácidos orgânicos presentes no vinho são os ácidos tartárico, málico e cítrico, que são ácidos presentes na uva, e os ácidos succínico, láctico e acético, os quais são provenientes da fermentação (LOVATO; WAGNER, 2008; RIZZON, 2010). Para o seu controle, a acidez do mosto e do vinho podem ser avaliadas através da determinação do pH, da acidez total e da concentração individual dos ácidos orgânicos (RIZZON; MIELE, 2002).

A acidez é um dos principais influenciadores na estabilidade e coloração de vinhos, sendo assim um dos fatores degustativos mais importantes. Constituintes relacionados à acidez são aqueles que mais sofrem a interferência dos fatores naturais, como clima e solo. Por isso, esses fatores podem variar bruscamente dependendo da região de cultivo da uva (RIZZON; MIELE, 2002).

Para titular as amostras de vinhos, foram utilizados os indicadores fenolfaleína (faixa de viragem de pH entre 8,3 e 10,0) e azul de bromotimol (faixa de viragem de pH entre 6,2 e 7,6). Por se tratarem de faixas diferentes, há uma diferença entre as concentrações de hidrogênio no ponto final da titulação, sendo de 5,012 x 10⁻⁹ a 1,0 x 10⁻¹⁰ mol L⁻¹ para a fenolfaleína, e de 6,31 x 10⁻⁷ a 2,52 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ para o azul de bromotimol, e como demonstrado na Figura 1 as amostras apresentam colorações diferentes no ponto final da

titulação (SKOOG; WEST; HOLLER, 2006).

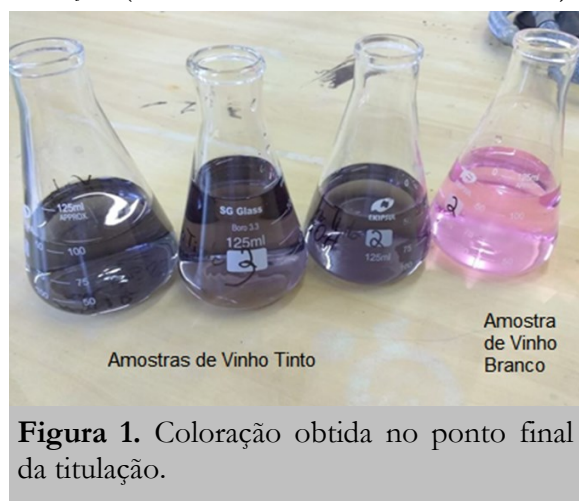


Figura 1. Coloração obtida no ponto final da titulação.

As colorações obtidas no ponto final da titulação foram diferentes para as amostras de vinhos tinto e branco (Figura 4), o que pode ser explicado por terem sido utilizados diferentes indicadores químicos, sendo fenolftaleína para as amostras de vinho branco e azul de bromotimol para as amostras de vinho tinto. A acidez total obtida foi calculada utilizando-se a equação 2 e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 2, a qual também mostra os valores mínimo e máximo de acidez total estabelecidos pela legislação brasileira.

Tabela 2. Acidez total para as amostras de vinhos.

Amostras	Limites estabelecidos pela legislação brasileira (mEq.L ⁻¹) ¹		Valores Obtidos para as amostras (mEq.L ⁻¹)
	Mínimo	Máximo	
Vinho branco	40,00	130,00	127,27 ± 0,53
Vinho tinto	40,00	130,00	97,15 ± 0,97

1 - BRASIL. Instrução Normativa nº 14, de 08 de fevereiro de 2018. *n* = 3

A acidez total obtida para ambas as amostras estão de acordo com o valor estabelecido pela legislação brasileira. Um elevado nível de acidez poderia ser proveniente dos níveis da adubação nitrogenada empregada, da precipitação pluviométrica, do vigor vegetativo da videira ou relacionada à forma de produção da bebida (RIZZON; MIELE, 2002;

LOVATO; WAGNER, 2008). Os valores obtidos estão de acordo com outros resultados já reportados em literatura, os quais descrevem que vinhos brancos tendem a ser mais ácidos do que vinhos tintos, por apresentarem maiores concentrações de ácidos málico e tartárico na sua composição. O equilíbrio na acidez no vinho é importante, caso seja muito ácido, terá um gosto muito azedo. Por outro lado, baixos valores de acidez podem deixar a bebida mais suscetível à contaminação por microorganismos (DARIAS-MARTÍN et al., 2003; SADRAS; PETRIE; MORAN, 2013). Lovato e Wagner (2008) e Oliveira et al. (2011) obtiveram valores de acidez total entre 73,10 e 92 mEq.L⁻¹, para amostras de vinho tinto, e Castilhos e Del Bianchini (2011) obtiveram valores entre 93 e 121 mEq.L⁻¹, para amostras de vinhos brancos.

O pH representa a concentração de íons de hidrogênio livres dissolvidos no vinho. O valor é expresso pelo logaritmo da concentração de íons hidrônios (H₃O⁺), que, no caso dos vinhos brasileiros, é variável de 3,0 até 3,8, dependendo do tipo de vinho (branco ou tinto), do cultivo e da safra (RIZZON, 2010). Para as amostras de vinhos em estudo, foram obtidos valores de pH de 3,2 para o vinho tinto e de 3,0 para o vinho branco. A atual legislação brasileira não estabelece valores de referência para o pH. No entanto, segundo a metodologia oficial da Embrapa Uva e Vinho, os valores encontram-se dentro do previsto para ambas as amostras (RIZZON, 2010).

Teor de sulfatos

Os sulfatos são ânions minerais e estão presentes nos vinhos, derivados da oxidação do ácido sulfuroso (H₂SO₃), resultante da sulfitação do mosto e do vinho. Outra possível fonte de sulfatos pode ser proveniente da aplicação de gesso (CaSO₄.2 H₂O) no solo, como fonte de Enxofre (S) e de Cálcio (Ca²⁺) e como condicionador de subsuperfície (RIZZON, 2010).

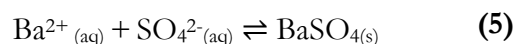
O método que foi utilizado para a determinação de sulfatos consiste em avaliar o excesso de Bário (Ba²⁺) ou de SO₄²⁻ após a reação incompleta entre o SO₄²⁻ presente na amostra de vinho e o Ba²⁺ contido no licor de Marthy, como mostrado na Figura 2.



Figura 2. Amostras após adição do licor de Marthy.

Na presença de SO_4^{2-} , o Ba^{2+} precipita

como sulfato de bário (BaSO_4), de acordo com a equação 5.



O teor de sulfatos nas amostras foi estimado de acordo com a Tabela 3 a partir da turbidez, ao adicionar ácido sulfúrico ou cloreto de bário, nas amostras previamente preparadas com o licor de Marthy, como mostrado na Figura 2.

Tabela 3. Teor de SO_4^{2-} nas amostras de vinhos. Fonte: Rizzon, 2010.

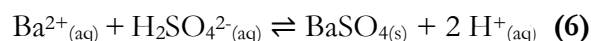
Volume do Licor de Marthy (mL)	Vinho (mL)	Adição de		Faixa de concentração
		H_2SO_4 (1,00 mL)	BaCl_2 (1,00 mL)	
3,50	10,00	Turvo	Límpido	$<0,70 \text{ g L}^{-1}$ de K_2SO_4
		Límpido	Turvo	$>0,70 \text{ g L}^{-1}$ de K_2SO_4
5,00	10,00	Turvo	Límpido	$<1,00 \text{ g L}^{-1}$ de K_2SO_4
		Límpido	Turvo	$>1,00 \text{ g L}^{-1}$ de K_2SO_4
7,50	10,00	Turvo	Límpido	$<1,50 \text{ g L}^{-1}$ de K_2SO_4
		Límpido	Turvo	$>1,50 \text{ g L}^{-1}$ de K_2SO_4

Os resultados obtidos após todos os procedimentos foram iguais para as duas amostras de vinho. Após a adição de BaCl_2 , as amostras permaneceram límpidas (Figura 3a) e, após adição de H_2SO_4 , as amostras tornaram-se turvas (Figura 3b), independente do volume de licor adicionado. A formação de turbidez após a filtração, ao adicionar o H_2SO_4 , indica excesso de Ba^{2+} em solução e, conseqüentemente, baixo teor de SO_4^{2-} na amostra.

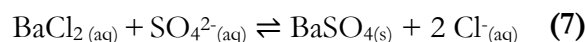


Figura 3. Amostras de vinho branco antes (a) e após (b) a adição de H_2SO_4 .

O excesso de Ba^{2+} adicionado reage com o H_2SO_4 formando um precipitado de BaSO_4 , um sal pouco solúvel, com K_{ps} $1,1 \times 10^{-10}$, o que resultou na turbidez da solução, de acordo com a equação 6.



Caso houvesse turbidez ao adicionar BaCl_2 , significaria excesso de SO_4^{2-} em solução, ou seja, o excesso de Ba^{2+} adicionado seria insuficiente para reagir com todo o SO_4^{2-} presente na amostra e, assim, indicaria alta concentração de K_2SO_4 presente nas amostras de vinho. O BaCl_2 reage com o SO_4^{2-} conforme a equação 7.



Comparando-se os resultados obtidos (Tabela 3) com os valores de referência apresentados na Tabela 2, conclui-se que o teor de SO_4^{2-} nas amostras é inferior a $0,7 \text{ g L}^{-1}$.

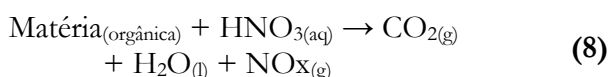
Trata-se de um teste semiquantitativo,

o qual possibilita estimar a faixa de concentração. Todas as amostras de vinhos apresentaram-se conforme à legislação, que estabelece uma concentração máxima de 1,2 g L⁻¹, expressa em K₂SO₄ (BRASIL, 2018).

Teor de cloretos

Os vinhos contêm de 2,0 a 4,0 g L⁻¹ de sais de ácidos minerais e alguns ácidos orgânicos que lhe conferem o gosto salgado, principalmente os cloretos (Cl⁻). É importante ressaltar que essa concentração deve estar conforme a legislação vigente do país no qual o vinho é comercializado. No Brasil, o teor máximo permitido de Cl⁻ em vinhos é de 0,20 g L⁻¹. O teor de Cl⁻ é muito variável para vinhos, mas normalmente encontra-se inferior a 0,050 g L⁻¹. Vinhos obtidos de vinhedos situados mais próximos ao mar apresentam teores mais elevados de íons Cl⁻. O teor de Cl⁻ nos vinhos também pode aumentar devido à colagem realizada para clarificação (RIZZON, 2010; COLI et al., 2015a; 2015b).

Para a determinação do teor de cloretos nas amostras de vinhos, primeiramente fez-se a eliminação da matéria orgânica da amostra através da adição de KMnO₄ e HNO₃, que são fortes agentes oxidantes. O KMnO₄, além de reagir violentamente com a matéria orgânica, também foi empregado como agente de clarificação da solução, juntamente com o H₂O₂, outro forte agente oxidante, resultando em uma solução mais límpida, como mostrado na Figura 4. As reações de ambas as substâncias com a matéria orgânica são representadas na equação 8.



Após, foi determinado o teor de cloretos a partir do método de Volhard, no qual os íons Cl⁻ são inicialmente precipitados pela adição de um excesso conhecido de uma solução de AgNO₃, formando um precipitado branco de cloreto de prata (AgCl), conforme representado na equação 9.

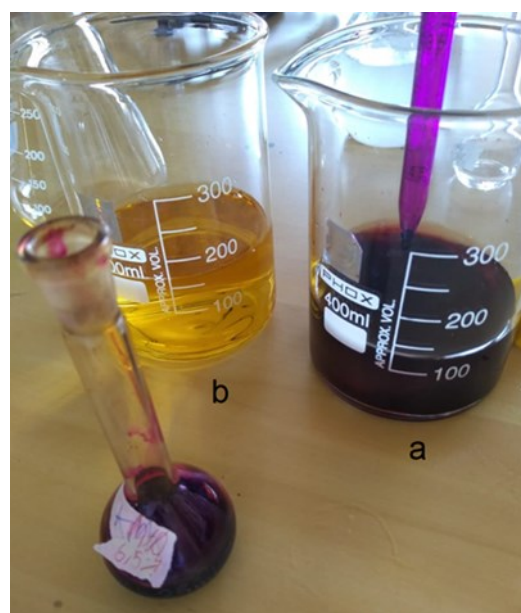
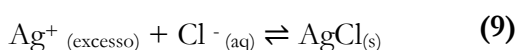
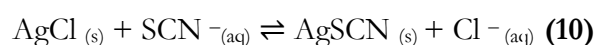


Figura 4. Amostra de vinho tinto antes (a) e após (b) clarificação com KMnO₄ e H₂O₂.

Ocorre a formação de um precipitado branco de AgCl, o qual deve ser filtrado para remoção do precipitado. Isso é necessário, pois o AgCl é mais solúvel ($K_{ps} = 1,82 \times 10^{-10}$) do que o tiocianato de prata (AgSCN) ($K_{ps} = 1,1 \times 10^{-12}$) (SKOOG; WEST; HOLLER, 2006). Assim, é possível que haja a reação entre o íon tiocianato (SCN⁻) e o precipitado de AgCl, conforme descrito na equação 10.



Essa reação acabaria por causar um erro, visto que o excesso de íon Ag⁺ seria alterado, resultando em um consumo excessivo de íons SCN⁻ que, por sua vez, conduz a menores valores para a análise de Cl⁻. Esse erro é evitado fazendo-se a filtração do precipitado antes de realizar-se a titulação com KSCN (BACCAN, 1979; SKOOG; WEST; HOLLER, 2006).

A prata que não formou o precipitado de AgCl está em excesso, e foi titulada com KSCN até aparecimento da cor vermelhota, evidenciando que todo o Ag⁺ foi consumido e característico da formação do complexo FeSCN²⁻ (SKOOG; WEST; HOLLER, 2006). O teor de cloretos obtido nas amostras de vinhos contaminadas com 20 mL de NaCl

está apresentado na Tabela 4 e o teor de cloretos obtido nas amostras naturais dos vinhos em estudo está apresentado na Tabela 5.

Tabela 4. Teor de cloreto nas amostras de vinhos contaminados com uma solução de NaCl.

Volume das amostras preparadas	Concentração total de cloretos (g L ⁻¹) ¹	Concentração média de cloretos nas amostras de vinhos (g L ⁻¹) ²
125 mL (vinho tinto)	0,144 ± 0,010	0,017 ± 0,010
125 mL (vinho branco)	0,148 ± 0,003	0,022 ± 0,002

1 - Concentração de cloretos presentes na amostra de vinho mais a concentração de cloreto adicionada na amostra (20 mL de solução de NaCl 0,007 mol L⁻¹ g L⁻¹).

2 - Concentração de cloretos calculada descontando-se a concentração de NaCl adicionada na amostra. Todos os cálculos foram feitos a partir da estequiometria das reações e considerando-se as diluições realizadas.

Tabela 5. Teor de cloretos (Cl⁻) para as amostras de vinho.

Amostra	Teor de cloretos (g L ⁻¹) Máximo permitido	Teor médio de cloretos (g L ⁻¹)
Vinho tinto	0,20	0,022 ± 0,006
Vinho branco	0,20	0,017 ± 0,002

Os valores de cloretos obtidos são inferiores aos valores obtidos por Andrade et al. (2008) para amostras de cinco marcas diferentes de vinhos tinto de mesa provenientes dos estados de Pernambuco e Rio Grande do Norte (os resultados dos autores variaram entre 0,03 a 0,26 g.L⁻¹). De acordo com Andrade et al. (2008), teores menos elevados de cloretos indicam menor tempo de fermentação.

Como observado na Tabela 4, a concentração de cloretos presentes na amostra de vinho, descontando-se a concentração de NaCl adicionada na amostra, foi de 0,017 ± 0,010 g L⁻¹ para os vinhos tintos e de 0,022 ± 0,002 g L⁻¹ para as amostras de vinho branco. A concentração de Cl⁻ obtida a partir da titulação da amostra de vinho natural (sem adição da solução de NaCl), em g L⁻¹, foi de 0,022 ± 0,006 para vinho tinto e de 0,017 ± 0,002 para

vinho branco. Considerando-se o desvio padrão, tem-se que foram obtidos valores iguais para os teores de Cl⁻ para ambas as titulações (descontando-se a concentração conhecida da solução de NaCl adicionada e sem a adição da solução). Esse resultado demonstra que o fato de ter sido preparado o indicador químico Fe(NO₃)₃ a partir das soluções de AgNO₃ e FeCl₃, não acarretou em erro experimental, o que poderia ocorrer devido à possível presença de íons Cl⁻ no indicador, caso a reação entre o AgNO₃ e o FeCl₃ não fosse completa. Ainda, demonstra que o método utilizado é adequado para a amostra em estudo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Constataram-se diferenças para os valores das análises para as amostras de vinhos tintos e brancos, como esperado. Em relação à acidez total, para as amostras de vinho branco, o valor obtido foi de 127,15 ± 0,53 mEq.L⁻¹, e para as amostras de vinhos tintos o valor obtido foi de 97,15 ± 0,97 mEq.L⁻¹. Ambas as amostras estão de acordo com o estabelecido pela legislação brasileira. Os valores de pH obtidos também estão de acordo com o esperado para amostras de vinho (entre 3,0 e 3,8) (RIZZON, 2010). Para a amostra de vinho tinto foi obtido pH de 3,2 e para a amostra de vinho branco, 3,0.

Os resultados obtidos para a análise de SO₄²⁻ foram comparados com os dados disponibilizados por Rizzon (2010), sendo possível concluir que o teor de SO₄²⁻ nas amostras é inferior a 0,7 g L⁻¹, abaixo do máximo estabelecido por lei, que é de 1,2 g L⁻¹. A análise foi baseada em um método gravimétrico semi-quantitativo. Para análise do teor de Cl⁻, os resultados indicam que a concentração de Cl⁻, em g L⁻¹, para a amostra de vinho tinto foi de 0,022 ± 0,006, enquanto que para as amostras de vinho branco o valor obtido foi de 0,017 ± 0,002.

Todos os resultados estão de acordo com o que era previsto e são bons indicativos de que o vinho analisado possui boa qualidade e bons padrões para consumo, considerando os parâmetros físico-químicos analisados (RIZZON, 2010) e a legislação nacional a ser seguida.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, M.F. et al. Análise multivariada de parâmetros físico-químicos em amostras de vinhos tintos comercializados na região metropolitana do Recife. **Química Nova**, v. 31, p. 296-300, 2008.

ANVISA. Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA). **Relatório 2013-2015**. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2016.

BACCAN, N. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. Campinas: Edgard Blucher, 1979.

BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. **Lei nº 7.678**, de 8 de novembro de 1988.

BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. **Decreto nº 6.871**, de 4 de junho de 2009.

BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. **Decreto nº 8.198**, de 21 de fevereiro de 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Instrução normativa nº 14**. Brasília: MAPA, 2018.

CASTILHOS, M.B.M.; DEL BIANCHI, V.L. Caracterização físico-química e sensorial de vinhos brancos da região noroeste de São Paulo. **Holos**, v. 4, p. 148-158, 2011.

CASTILHOS, M. **Desenvolvimento e caracterização de vinhos tintos a partir de uvas cultivadas no noroeste paulista**. Dissertação [mestrado]. São José do Rio Preto: UNESP, 2012.

COLI, M.S. et al. Conteúdo de cloretos em vinhos brancos de diferentes países. **Revista de Ciências Farmacéuticas Básica e Aplicada**, v. 36, n. 4, p. 503-507, 2015a.

COLI, M.S. et al. Chloride concentration in red wines: Influence of terroir and grape type. **Food Science and Technology**, v.

35, n. 1, p. 95-99, 2015b.

DI VITA, G. et al. Picking out a wine: Consumer motivation behind different quality wines choice. **Wine Economics and Policy**, Vol. 8, n. 1, jun 2019, p. 16-27.

IBGE. Censo agropecuário: resultados preliminares. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**, v. 7, n. 01036157, p. 1-180, 2017.

IBRAVIN. **Panorama da Vitivinicultura Brasileira**. Reunião da Câmara Setorial da Cadeia Produtiva da Viticultura, Vinhos e Derivados. Brasília: IBRAVIN, 01 de março de 2018. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/viticultura-vinhos-e-derivados/2018/47aro/2-5-comercializacao.pdf>> Acesso em: 20 nov 2019.

JANSSEN, M.; SCHÄUFELE, I.; ZANDER, K. Target groups for organic wine: The importance of segmentation analysis. **Food Quality and Preference**, v. 79, n. September 2019, p. 103785, jan. 2020.

JIN, B. et al. Multi-residue detection of pesticides in juice and fruit wine: A review of extraction and detection methods. **Food Research International**, v. 46, n. 1, p. 399-409, 2012.

LOCK, P. et al. Wineries and wine quality: The influence of location and archetype in the Hunter Valley region in Australia. **Wine Economics and Policy**, Vol. 8, n. 2, dec 2019, p. 180-190.

LOVATO, M. A.; WAGNER, R. Avaliação Da Qualidade Do Vinho De Mesa Suave Por Análises Físico-Químicas Quality Assessment of Sweet Table Wine By Physicochemical Analysis. **Cadernos da Escola de Saúde**, v. 8, p. 168-178, 2008.

MIELE, A.; RIZZON, L.A.; DO NASCIMENTO DE QUEIROZ, S.C. A survey on

the composition of wines made with grapes produced by an organic system. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 19, p. 1–6, 2016.

OIV. Organisation Internationale de la Vigne et du Vin. State of the Vitiviculture World Market April 2018. **International Organisation of Vine and Wine**, n. April, p. 1–14, 2018.

OLIVEIRA, A.; BARROS, P.; CARVALHO, N. **Estudo analítico de vinhos portugueses por electroforese capilar**. Porto: IVDP, 2008.

OLIVEIRA, L. C. et al. Avaliação das características físico-químicas e colorimétricas de vinhos finos de duas principais regiões vinícolas do Brasil. **Rev Inst Adolfo Lutz**, v. 70, p. 158–167, 2011.

RIZZON, L. A. **Metodologia para análise de vinho**. Brasília: EMBRAPA, 2010.

RIZZON, L. A.; MANFREDINI, S. **Como elaborar vinho de qualidade na pequena propriedade**. Bento Gonçalves: EMBRAPA-CNPUV, 1994.

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Acidez na vinificação em tinto das uvas Isabel, Cabernet Sauvignon e Cabernet Franc. **Ciência Rural**, v. 32, n. 3, p. 511–515, 2002.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J. F. **Fundamentos de Química Analítica**. 8^a ed. São Paulo: Thomson, 2006.

VITALI ČEPO, D. et al. Differences in the levels of pesticides, metals, sulphites and ochratoxin A between organically and conventionally produced wines. **Food Chemistry**, v. 246, p. 394–403, 2018.

Recebido em: 07/12/2020.
Aceito em: 01/04/2021.